

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-268031

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

C08F 14/18

C08F 8/30

C08F 16/32

C08F216/14

(21)Application number : 06-063949

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1994

(72)Inventor : WATAKABE ATSUSHI
SHIROTA NAOKO
NAKAMURA HIDE

(54) AMORPHOUS FLUOROPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cross-linked triazine polymer improved in high-temp. mechanical heat-resistance by using an amorphous fluoropolymer having cyano, amidine, or imidoylamidine groups at the end(s) of the main chain or side chains.

CONSTITUTION: This fluoropolymer has cyano, amidine, or imidoylamidine groups at the end(s) of the main chain or side chains and is sol. in a solvent. A suitable example is an amorphous fluoropolymer having a fluorine-contg. aliph. ring on the main chain of a polymer sol. in a fluorine-contg. solvent. The degree of crystallization of the fluoropolymer of 20% or lower is satisfactory. A more specific example is a homopolymer of perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole). An amorphous fluoropolymer having cyano groups at the end(s) of the main chain or side chains is heated at 200-350° C in the presence of a catalyst accelerating a triazine-ring-forming reaction, thus giving a cross-linked polymer improved in high-temp. mechanical heat resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3400847

[Date of registration] 21.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-268031

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 14/18	MKK			
8/30	MHF			
16/32	MLA			
216/14	MKZ			

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-63949	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月31日	(72) 発明者	渡壁 淳 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	代田 直子 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	中村 秀 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 非晶質含フッ素重合体

(57) 【要約】

【構成】 重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基、アミジン基またはイミドイルアミジン基を有する非晶質含フッ素重合体。

【効果】 本発明の含フッ素重合体溶液を塗布、熱処理して得られる含フッ素重合体、特に脂肪族環構造を有する非晶質パーフルオロ重合体の塗膜は架橋されており、高温の機械的特性に優れ、外圧に対して変形しにくい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基、アミジン基またはイミドイルアミジン基を有する非晶質含フッ素重合体。

【請求項 2】重合体の主鎖または側鎖の末端にアミジン基またはイミドイルアミジン基を有する非晶質含フッ素重合体が重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基を有する非晶質含フッ素重合体とアンモニアを反応させて得られるものである請求項 1 の非晶質含フッ素重合体。

【請求項 3】重合体の主鎖がモノマーを重合して得られる繰り返し単位中に含フッ素脂肪族環構造を有するものである請求項 1 または 2 の非晶質含フッ素重合体。

【請求項 4】重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基を有する非晶質含フッ素重合体とアミジン基含有化合物またはイミドイルアミジン基含有化合物を含有する非晶質含フッ素重合体溶液。

【請求項 5】重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基を有する非晶質含フッ素重合体とシアノ基の三量化によるトリアジン環形成反応を促進する触媒を含有する非晶質含フッ素重合体溶液。

【請求項 6】トリアジン環形成反応を促進する触媒が遷移金属化合物である請求項 5 の非晶質含フッ素重合体溶液。

【請求項 7】重合体の主鎖がモノマーを重合して得られる繰り返し単位中に含フッ素脂肪族環構造を有するものである請求項 4、5 または 6 いずれか 1 項の非晶質含フッ素重合体溶液。

【請求項 8】重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基を有する非晶質含フッ素重合体を含有する非晶質含フッ素重合体溶液を基材にコーティングした後、アンモニアガスと接触させることによるトリアジン環を有する重合体のコーティング膜を基材に形成させる方法。

【請求項 9】重合体の主鎖がモノマーを重合して得られる繰り返し単位中に含フッ素脂肪族環構造を有するものである請求項 8 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基、アミジン基またはイミドイルアミジン基からなる架橋部位を有する非晶質含フッ素重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素樹脂は耐薬品性、低誘電性、低表面エネルギー、非粘着性、耐候性、化学的耐熱性（熱分解温度が高い）等に優れているために、汎用のプラスチックでは使用できない種々の用途に用いられている。特開平 1-13125 号公報において $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CF}_2$ が環化重合し、環状構造を有するため溶媒可溶で低屈折率、低誘電率の重合体を与えることが知られている。

【0003】これらの重合体は熱分解温度は高いもの

の、ガラス転移温度 (T_g) が $n=1$ の重合体で 69°C 、 $n=2$ の場合においても 108°C であるため熱変形温度があまり高くなく高温での使用には不十分であるという問題があった。含フッ素脂肪族環構造を有する重合体のこのような欠点を解消して高温使用に耐え得る熱変形温度の向上した架橋物を与えるために、以下のような方法が有効であることが明らかになっている。

【0004】即ち、分子内にマレイミド基を有する重合体と、含フッ素脂肪族環構造を有しその分子内に $-\text{NH}_2$ 基を有する重合体とが加熱により架橋することで、前述の欠点を解決する重合体を得られることを本出願人は見出している。このようにすることによって、機械的耐熱性にかんがりの向上が見られたが、末端基の異なる 2 種類の重合体を調製しなければならなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述のような欠点を克服するため、含フッ素脂肪族環構造を有する重合体などの非晶質含フッ素重合体溶液から、高温での機械的耐熱性が改良された架橋物を与える溶液組成物を新規に提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題点の認識に基づいて目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、非晶質含フッ素重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基、アミジン基またはイミドイルアミジン基を有する重合体、または非晶質含フッ素重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基を有する重合体とアミジン基含有化合物またはイミドイルアミジン基含有化合物との混合物を用いることにより高温での機械的耐熱性が改良されたトリアジン環を有する架橋重合体を得られることを見いだした。

【0007】本発明に用いられる含フッ素重合体は、重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基、アミジン基またはイミドイルアミジン基を有し、溶媒に可溶な重合体である。好適な例としては、含フッ素溶媒に可溶な重合体の主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する非晶質含フッ素重合体が挙げられる。

【0008】含フッ素重合体は非晶質のものが好ましいが、結晶化度が 30% 以下、好ましくは 20% 以下のものであれば適用可能である。

【0009】非晶質含フッ素重合体の具体例としては、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CF}_2$ ($n=1\sim 3$) の環化重合体、パーフルオロ (2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール) またはパーフルオロ-1, 3-ジオキソールの単独重合体を挙げることができる。これらのモノマーの複数をを用いた共重合体も好適である。また、これらのモノマーをテトラフルオロエチレンなどのモノマーとの共重合体も結晶化度が前述の範囲内にあれば用いることができる。

【0010】主鎖に脂肪族環構造を有していなくても、

前述のように結晶化度が小さければ使用することができる。例えば、テトラフルオロエチレンとポリフルオロ（アルキルビニルエーテル）との共重合体であって、ビニルエーテル含有量を増やして結晶化度を小さくした重合体を挙げることができる。

【0011】ポリフルオロビニルエーテルには、パーフルオロプロピルビニルエーテルなどのパーフルオロアルキルビニルエーテルやパーフルオロ（3，6-ジオキサー-5-メチル-1-ノネン）などのパーフルオロオキシアルキルビニルエーテル、メチルパーフルオロ（4-ビニロキシ-ブタノエート）、メチルパーフルオロ（4，7-ジオキサー-5-メチル-8-ノネノエート）などのエステル含有ビニルエーテルなどを例示することができる。

【0012】テトラフルオロエチレンの代わりにフッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレンなどを用いることができる。用いる重合体の分子量は重合体組成や用途により異なるが、コーティング材料として用いるためには数平均または重量平均の平均分子量がおおよそ $1000 \sim 10^7$ 、特に $10^4 \sim 5 \times 10^6$ のものが好んで用いられる。

【0013】分子量が小さすぎると、重合体が脆くなったり、フッ素重合体本来の優れた耐熱性などの物性が損なわれる場合がある。また、分子量が 10^6 を超える溶媒に可溶な重合体の入手または合成は必ずしも容易でない。基本的には、重合体が溶媒に可溶であって溶液の粘度が 10^6 cps以下、好ましくは 10^5 cps以下、さらに好ましくは 10^4 cps以下であれば分子量の上限はない。

【0014】平均分子量は光散乱法や浸透圧法、溶融粘弾性による方法などにより直接求めることができる。また、予めそれらの方法で得られたデータを用いて検量線を作製すれば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーや固有粘度 $[\eta]$ を測定することにより、分子量を算出することができる。赤外吸収スペクトルや核磁気共鳴スペクトルによる末端基の分析によっても求めることが可能である。主鎖に環構造を有する非晶質パーフルオロ重合体の場合には、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）中 30°C で測定される固有粘度 $[\eta]$ が $0.02 \sim 5 \text{ dl/g}$ 、特に $0.05 \sim 1 \text{ dl/g}$ の重合体が好ましい。

【0015】重合体にシアノ基を導入する方法としては、1) シアノ基含有モノマーをラジカル共重合する方法、2) 側鎖または主鎖末端に導入されたアルコキシカルボニル基をアンモニアでアミドに変換した後、五酸化リン、無水トリフルオロ酢酸/ピリジンなどで脱水してシアノ基に変換する方法などがある。

【0016】シアノ基含有モノマーとしては、パーフルオロ（3，6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテノニトリル）、パーフルオロ（4，7-ジオキサー-5-メチ

ル-8-ノネノニトリル）、パーフルオロ（5，8-ジオキサー-6-メチル-9-デセノニトリル）、パーフルオロ（5-オキサー-6-ヘプテノニトリル）、パーフルオロ（6-オキサー-7-オクテノニトリル）、パーフルオロ（7-オキサー-8-ノネノニトリル）、パーフルオロ（2，5-ジメチル-4，7-ジオキサー-8-ノネノニトリル）などのシアノ基含有ビニルエーテル、パーフルオロ（3-ブテノニトリル）、パーフルオロ（4-ペンテノニトリル）、パーフルオロ（5-ヘキセノニトリル）などのシアノ基含有 α -オレフィンやパーフルオロアクリロニトリルを例示することができる。

【0017】少なくとも重合体1分子中に平均で2個以上のシアノ基が導入されていることが好ましい。側鎖にアルコキシカルボニル基を導入した後、シアノ基に変換する場合には、アルコキシカルボニル基は、例えば上述のシアノ基含有モノマーにおいてシアノ基がアルコキシカルボニル基に置換された構造を有するモノマーを共重合することにより導入される。

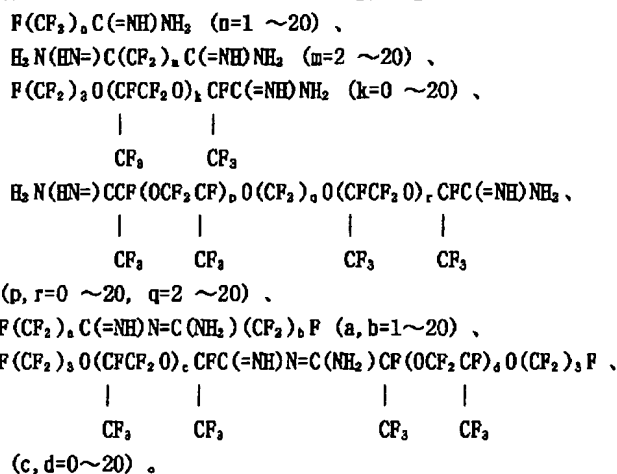
【0018】本発明の重合体の主鎖または側鎖の末端にアミジン基 $(-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2)$ またはイミドイルアミジン基 $(-\text{C}(=\text{NH})\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)-)$ を有する非晶質含フッ素重合体は重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基を有する非晶質含フッ素重合体とアンモニアを反応させることにより得ることができる。

【0019】上述の含フッ素重合体を溶かす溶媒としては、以下の非プロトン性含フッ素化合物を例示することができる。例えば、パーフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、1，3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1，4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン等のポリフルオロアロマティック化合物、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン等のポリフルオロトリアルキルアミン化合物、パーフルオロヘキサン、パーフルオロオクタン、パーフルオロデカン、パーフルオロドデカン、パーフルオロ-2，7-ジメチルオクタン、1，1，2-トリクロロ-1，2，2-トリフルオロエタン、1，1，1-トリクロロ-2，2，2-トリフルオロエタン、1，3-ジクロロ-1，1，2，2，3-ペンタフルオロプロパン、1，1，1，3-テトラクロロ-2，2，3，3-テトラフルオロプロパン、1，1，3，4-テトラクロロ-1，2，2，3，4，4-ヘキサフルオロブタン、パーフルオロ-1，2-ジメチルヘキサン、パーフルオロ-1，3-ジメチルヘキサン、2H，3H-パーフルオロペンタン、1H-パーフルオロヘキサン、1H-パーフルオロオクタン、1H-パーフルオロデカン、1H，1H，1H，2H，2H-パーフルオロヘキサン、1H，1H，1H，2H，2H-パーフルオロオクタン、1H，1H，1H，2H，2H-パーフルオロデカン、3H，4H-パーフルオロ-2-メチルペンタン、2H，3H-パーフルオロ-2-メチルペンタン、1H-1，1-ジ

クロロパーフルオロプロパン、1H-1, 3-ジクロロパーフルオロプロパン等のポリフルオロアルカン化合物、パーフルオロデカリン、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロ-1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のポリフルオロシクロアルカン化合物、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン等のポリフルオロサイクリックエーテル化合物、フッ素含有低分子量ポリエーテルなどを単独または混合して用いることが可能であるが、これらの他にも広範な化合物を用いることができる。

【0020】本発明においては、アミジン基やイミドイルアミジン基を有する重合体の場合には、溶媒が非プロトン性含フッ素溶媒単独では高粘度化またはゲル化が起こり易い。この場合、プロトン性含フッ素化合物を非プロトン性含フッ素化合物100重量量に対して0.01～50重量部、好ましくは0.1～20重量部添加すると粘度を低減することが可能である。重合体を溶解できる場合には、プロトン性含フッ素化合物を単独で用いても構わない。

【0021】用いられるプロトン性含フッ素化合物としてはトリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアルコール、2-（パーフルオロブチル）エタノール、2-（パーフルオロヘキシル）エタノール、2-（パーフルオロオクチル）エタノール、2-（パーフルオロデシル）エタノール、2-（パーフルオロ-3-メチルブチル）エタノール、1 H, 1 H, 3 H-テトラフルオロ-1-プロパノール、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1 H, 1 H, 7 H-ドデカフルオロ-1-ヘプタノール、1 H, 1 H, 9 H-ヘキサデカフルオロ-1-ノナノール、2 H-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1 H, 1 H, 3 H-ヘキサフルオロ-2-ブタノールなどの含フッ素アルコールやトリフルオロ酢酸、パーフルオロプロパン酸、パーフルオロブタン酸、パーフルオロペンタン酸、パーフルオロヘキサン酸、パーフルオロヘプタン*



トリアジン環形成反応を促進する触媒すなわちシアノ基

* 酸、パーフルオロオクタン酸、パーフルオロノナン酸、パーフルオロデカン酸、3H-テトラフルオロプロパン酸、5H-オクタフルオロペンタン酸、7H-ドデカフルオロヘプタン酸、9H-ヘキサデカフルオロノナン酸などの含フッ素カルボン酸、これら含フッ素カルボン酸のアミド、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸などの含フッ素スルホン酸などを用いることができる。

【0022】含フッ素重合体溶液の溶媒は、コーティング用途に用いる場合には、沸点が1 mmHgで300℃以下であって、1気圧で20℃以上のものが用いられる。好ましくは、1気圧で40～300℃である。

【0023】本発明の非晶質含フッ素重合体の主鎖または側鎖の末端にシアノ基を有する重合体をトリアジン環形成反応を促進する触媒の存在下で加熱することにより、または前記重合体とアミジン基含有化合物またはイミドイルアミジン基含有化合物との混合物を加熱することにより、または前記重合体のシアノ基をアンモニアによりアミジン基またはイミドイルアミジン基に変換した重合体を加熱することにより高温での機械的耐熱性が改良されたトリアジン環を有する架橋重合体を得ることができる。前記加熱温度は、100℃～400℃、好ましくは200℃～350℃が採用される。

【0024】また、シアノ基含有重合体の溶液を基材にコーティングした後、アンモニアガスと100℃～400℃、好ましくは200℃～350℃で接触させることにより、トリアジン環を有する架橋重合体のコーティング膜を得ることができる。

【0025】アミジン基含有化合物やイミドイルアミジン基含有化合物としては以下の化学式で示される化合物などが例示される。この他にもアミジン基またはイミドイルアミジン基を有する広範な化合物を用いることができる。

【0026】

【化1】

の三疊化によるトリアジン環形成反応を促進する触媒と

しては、有機過酸化合物系触媒、ビスアゾ化合物系触媒、遷移金属化合物系触媒などが用いられる。遷移金属化合物系触媒が好ましく用いられ、具体的には、亜鉛、マンガ、コバルトなどのパーフルオロカルボン酸塩、テトラブチル錫およびテトラフェニル錫などを例示することができる。この他にも銅、銀、カドミウム、ビスマス、鉛、バリウムなどの多くの遷移金属化合物を用いることができる。特に、パーフルオロカルボン酸塩は含フッ素溶媒への溶解性が良好で好ましい。また、tert-ブチル 10 ハイドロパーオキシドなどの過酸化物の添加により架橋反応を進行せしめることも可能である。

【0027】本発明の含フッ素重合体の用途として半導体分野では、トランジスタ、IC、LSIやマルチチップモジュールの封止材、バッファコート膜、パッシベーション、層間絶縁膜に適用することができる。特にこれらの用途において本発明の含フッ素重合体が、半導体製造工程で200℃以上の高温で形状を保持する必要がある場合に本発明は有用である。

【0028】一方、本発明は上述の用途に限定されず、様々の用途に用いることが可能である。窓、ドア、ショーウィンドウ、太陽電池、太陽熱温水器、パーソナルコンピュータ、テレビ、ビデオ再生器、ビデオ録画器等のディスプレイの反射防止膜として用いることができる。

【0029】ディスプレイは、液晶、CRT、プラズマ方式など種々の方式に適用することができる。半導体製造のリソグラフィ工程におけるフォトマスクおよびレチクル上のゴミ付着防止に用いられるペリクルと呼ばれる汚染防止保護器具に用いることもできる。その他にも光ファイバーや撥水撥油コーティングなど様々な用途に適用することができる。

【0030】

【実施例】

「合成例1（シアノ基を有する重合体の合成）」窒素雰囲気下の1000cm³のフラスコにパーフルオロ（ブチルビニルエーテル）132g、パーフルオロ（3,6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテノニトリル）3.28g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートの15重量%1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン（R-113）溶液を3.06g、R-113を2.4g、純水720gを入れ、系内を3回窒素ガスで置換した後、40℃で40時間懸濁重合を行った。

【0031】その結果シアノ基を有する非晶質含フッ素重合体を60g得た。この重合体のパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）中、30℃における固有粘度 $[\eta]$ は0.24dl/gであった。NMRよりパーフルオロ（3,6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテノニトリル）は共重合体中に1.2モル%導入されていることが明らかになった。この含フッ素重合体の赤外吸収スペクトルを測定したところ、2260cm⁻¹にシア

ノ基による吸収が観測された。

【0032】「実施例1」合成例1の含フッ素重合体を1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ヘプタデカフルオロデカン/2,2,2-トリフルオロエタノール（重量比99.5/0.5）に溶解し、濃度5重量%の溶液を調製した。室温にて前記溶液中にアンモニアガスを10分間吹き込み、シアノ基をアミジン基に変換した。窒素雰囲気下でキャスト膜を作製し、徐々に昇温し、300℃で2時間保持した。

【0033】赤外吸収スペクトルには1560cm⁻¹にトリアジン環による吸収が見られた。溶媒に2,2,2-トリフルオロエタノールを添加しない場合には、溶液が高粘度化し、キャスト成形が困難であったが、同様の熱処理によりトリアジン環の形成が見られた。溶媒をパーフルオロブチルアミン/3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクタノール（重量比95/5）の場合にも同様にトリアジン環の形成が確認された。

20 【0034】「実施例2」合成例1の含フッ素重合体をパーフルオロブチルアミン/3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクタノール（重量比95/5）に溶解し、濃度15重量%の溶液を調製した。室温で10分間アンモニアガスを前記溶液中吹き込んだ後、シリコンウエハーにスピンコートし、300℃で1時間熱処理して架橋した。JIS K 5400に従って、碁盤目状の傷を入れて350℃で1時間熱処理した。350℃熱処理の前後で碁盤目の状態が変化していないことが顕微鏡観察で確認された。

30 【0035】「比較例1」パーフルオロブチルビニルエーテル単独重合体（固有粘度 $[\eta]$:0.24dl/g）をシリコンウエハーにスピンコートして300℃で10分熱処理した。JIS 5400に従って、碁盤目状の傷を入れて250℃で1時間熱処理したところ、碁盤目間の樹脂の融着が観察された。

【0036】実施例3

合成例1の含フッ素重合体をパーフルオロブチルアミン/3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクタノール（重量比95/5）に溶解し、濃度12重量%の溶液を調製した。該溶液100重量部に対して0.15重量部のC₈F₁₇C(=NH)NH₂を添加して、シリコンウエハー上にスピンコートした。350℃で熱処理して架橋した後、JIS K 5400に従って、碁盤目状の傷を入れて350℃で1時間熱処理した。350℃熱処理の前後で碁盤目の状態が変化していないことが顕微鏡観察で確認された。400℃の熱処理でも碁盤目の状態は変化せず、碁盤目間の融着は見られなかった。

50 【0037】「実施例4」C₈F₁₇C(=NH)NH₂の代わりに(C₈F₁₇COO)₂Znを0.36重量部添加した以外は、実施例

3と同様の実験を行ったが、結果は同じであった。

【0038】「実施例5」合成例1の含フッ素重合体をパーフルオロブチルアミンに溶解して濃度12重量%の溶液を調製した。シリコンウェハー上にスピコートした後、アンモニアガスに接触させて350℃で2時間熱処理した。実施例3と同様にして350℃熱処理前後の基盤目の様子を観察したが、重合体の溶融流動による基盤目間の融着は見られなかった。

【0039】「実施例6」合成例1の含フッ素重合体を熱プレスすることにより厚さ100μのフィルムを作製した。R-113に浸漬して、アンモニアガスを3時間吹き込んだ。フィルムを取り出して乾燥し、赤外吸収スペクトルを測定したところ1655cm⁻¹にアミジン基の吸収が観察された。このフィルムをオープンに入れて徐々に昇温し、180℃で2時間熱処理したところ、1560cm⁻¹にトリアジン環による吸収が見られた。このフィルムをさらに300℃で2時間加熱したが、15*

*60cm⁻¹の吸収に変化は見られなかった。

【0040】「実施例7」実施例1のアンモニア処理した溶液をシリコンウェハー上にスピコートし、窒素雰囲気下、350℃で1時間熱処理した。赤外吸収スペクトル(F T-I R)で1560cm⁻¹に架橋反応によるトリアジン環の吸収が確認された。さらに、エッチングにより孔系2μの孔を作製し、再び350℃で1時間熱処理したが、孔の形の変化は見られなかった。同様の試験をポリ(パーフルオロブチルビニルエーテル)

([η]:0.24)で行ったところ、エッチング後の熱処理で孔は潰れているのが観察された。

【0041】

【発明の効果】本発明の含フッ素重合体溶液を塗布、熱処理して得られる含フッ素重合体、特に脂肪族環構造を有する非晶質パーフルオロ重合体の塗膜は架橋されており、高温の機械的特性に優れ、外圧に対して変形しにくいという特色を有する。